

(54) PRODUCTION OF CONDENSED PHOSPHORIC ACID

(11) 60-166208 (A) (43) 29.8.1985 (19) JP
(21) Appl. No. 59-17169 (22) 3.2.1984
(71) TOYO SODA KOGYO K.K. (72) OSAMU WATANABE(1)
(51) Int. Cl. C01B25/24

PURPOSE: To prevent effectively the coloring of condensed phosphoric acid, by ~~adding hydrogen peroxide~~ to a reaction system for dissolving phosphoric acid anhydride in phosphoric acid manufactured by the wet process to produce the condensed phosphoric acid.

CONSTITUTION: Phosphoric acid manufactured by the wet process is introduced into a reaction tank, and phosphoric acid anhydride is then mixed therewith. The temperature is increased by the heat of reaction, but kept at 120°C or below in a water bath. Condensed phosphoric acid is produced while adding 0.005–0.05pts.wt., expressed in terms of hydrogen peroxide based on 100pts.wt. H_3PO_4 , hydrogen peroxide to the resultant mixture at the same time. Thus, colored materials due to a very small amount of organic materials in the phosphoric acid manufactured by the wet process and lower phosphoric acid in the phosphoric acid anhydride are decomposed by the hydrogen peroxide.

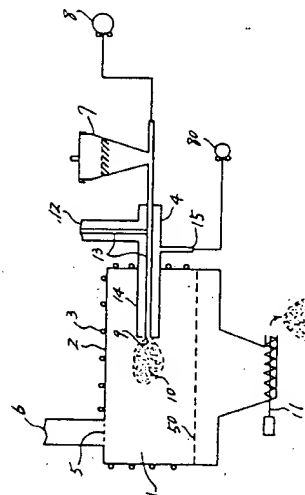
60-166208(A)

(54) PRODUCTION OF CARBONACEOUS MICROBALLOOM

(11) 60-166210 (A) (43) 29.8.1985 (19) JP
(21) Appl. No. 59-23680 (22) 10.2.1984
(71) KOBE SEIKOSHO K.K. (72) FUMIAKI KOMATSU
(51) Int. Cl.⁴ C01B31/02

PURPOSE: To produce carbonaceous microballoons in improved yield, by feeding a powdery or granular thermoplastic organic material into an inert gas atmosphere in the form of phlasma generated by irradiation with microwaves.

CONSTITUTION: A wall 2 of a vessel 1 is cooled with a cooling medium 3, and the vessel 1 has a microwave plasma generator 4 mounted to the wall 1 and a discharge outlet 6 for an inert gas after use having a wire net 5 for preventing a scattering of carbonaceous microballoons. The inert gas is fed from an inert gas feeder 80 into the microwave plasma generator 4, which is operated to form a plasma flame 10 of the inert gas in the form of plasma generated by irradiation with the microwaves from a tip nozzle part 9. A powdery or granular thermoplastic organic material in a hopper 7 is fed to the tip nozzle part 9 by an inert gas stream from an inert gas feeder 8 at the same time. The powdery or granular material is foamed and carbonized in the plasma flame 10, dropped through a wire net 50 to the bottom and taken out by a discharge mechanism 11.



(54) PREPARATION OF GRAPHITE LAMELLAR COMPOUND

(1) 60-166211 (A) (43) 29.8.1985 (19) JP
(2) Appl. No. 59-20971 (22) 8.2.1984
(71) HITACHI KASEI KOGYO K.K. (72) TATSUYA NISHIDA(4)
(51) Int. Cl.⁴ C01B31/04

PURPOSE: To obtain a graphite lamellar compound capable of giving a molded article having a high strength at a low cost with good operability in the titled preparation of dipping graphite in a liquid oxidation medium, by using a mixed solution of a used and recovered oxidation medium and a new oxidation medium.

CONSTITUTION: Flake graphite is dipped in a liquid oxidation medium, e.g. a mixed acid of sulfuric acid and nitric acid, and the treated graphite and the residual heating solution are separated in a suitable draining apparatus to give a recovered acid. New flake graphite is then treated with a mixed acid of the above-mentioned mixed acid and the recovered acid to separate the further treated graphite and the residual treating solution by the above-mentioned method. A mixed acid prepared by adding a new acid to the recovered acid is then repeatedly used to continue the treatment for new graphite. Thus, the viscosity of the acid on acid treatment is reduced, and the amount of a neutralizing agent required for discarding of the used acid is reduced. The interlayer residual ratio of the reactant is high, and the expanded graphite obtained by the subsequent expansion treatment has a great expansion. The resultant molded article thereof has a high mechanical strength.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭60-166208

⑫ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)8月29日

C 01 B 25/24

7508-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 縮合リン酸の製造法

⑮ 特 願 昭59-17169

⑯ 出 願 昭59(1984)2月3日

⑰ 発 明 者 渡 邊 修 徳山市大字下上2077番地の3

⑱ 発 明 者 室 本 但 下松市大字末武中932番地

⑲ 出 願 人 東洋曹達工業株式会社 新南陽市大字富田4560番地

明 細 書

1 発明の名称

縮合リン酸の製造法

2 特許請求の範囲

- (1) 湿式法リン酸に無水リン酸を溶解させて、縮合リン酸を製造するにあたり、過酸化水素を添加することを特徴とする縮合リン酸の製造法。
- (2) 縮合リン酸の温度を120℃以上に保持し、かつ過酸化水素を H_2PO_4 換算値100重量部に對し H_2O_2 として0.005～0.05重量部を添加する特許請求の範囲第(1)項記載の縮合リン酸の製造法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、縮合リン酸の製造法に関するものであり、更に詳しくは縮合リンの脱色に関するものである。

縮合リン酸は、 H_2PO_4 換算値で100重量%以上の濃度を含有するリン酸であり、 $H_{n+1}P_nO_{3n+1}$ の化学式で $n=1, 2, 5 \dots$ の各種リン酸の混合物である。

縮合リン酸は、脱水作用を有するため、有機合成用試薬として、各種の重合、環化、転移反応に利用され、その他にも鉄鋼の化学研磨剤、燃料電池の電解質、土壌改良剤等の用途がある。

縮合リン酸の製造法に関しては、出発原料によりオルトリン酸の加熱脱水法と無水リン酸(H_4O_6)の溶解法に大別される。しかし、オルトリン酸の加熱脱水法は、真空下で濃縮しても200～350℃程度の高温が必要なため、工業上安価な耐食材料がなく、実施されていない。工業的に実施されている製造法は、後者であり、黄リンを空気で燃焼させて無水リン酸を製造すると同時に吸収させる水を調整するか、無水リン酸を含水オルトリン酸に溶解させる方法である。

これらの無水リン酸もオルトリン酸も共に黄リンを出発原料とするいわゆる「乾式法」で従来製

造されていた。近年、エネルギー情の変化により、オルトリン酸の製造法については「乾式法リン酸」以外にもリン鉱石を硫酸分解してえた粗リン酸を有機溶剤による抽出法等で精製、酸化剤または活性炭等の吸着剤によって有機物を除去してえられる「湿式法リン酸」も品質的に遜色なく製造されている。特に電力価格の高騰により西欧及び日本では、プロセス転換が促進されている。

本発明者らは、上記の湿式法リン酸に無水リン酸を溶解させ、縮合リン酸を製造することを考え、実験を重ねた結果、乾式法リン酸に比較して湿式法リン酸をもちいると、縮合リン酸が褐色を呈することを見出した。この現象に影響を与える原因について種々研究した結果、湿式法リン酸中の微量の有機物と無水リン酸に由来する低級リン酸化合物が複雑に作用して着色が助長されると想定し、この着色物質を過酸化水素により分解できることに成功し本発明を完成したものである。

すなわち、本発明は、湿式法リン酸に無水リン酸を溶解し、縮合リン酸を製造するにあたり過酸

化水素を添加するものである。

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

リン鉱石を硫酸分解してえた粗リン酸を各種のアルコール、ケトン、エーテル、リン酸エステル等の有機溶剤による抽出法等で精製してえられたリン酸液は、リン鉱石、副原料及び設置材料に由来する有機物が存在するため、濃縮加熱時にリン酸が着色する。そのため、リン鉱石を焼成する方法、塩素酸ソーダ、次亜塩素酸カルシウム、過酸化水素等の酸化剤で脱色する方法、活性炭等の吸着剤で吸着する方法又は、それらの操作の組合せを行って、実質的に完全に有機物を除去しなければ、乾式リン酸に比べて、外観上及び加熱時の色度（APHA色度標準液による色等級の測定）においても遜色のない品質が得られない。

しかし、この機に有機物を除去しても、湿式法リン酸中の微量の有機物は、縮合リン酸を製造する過程において、無水リン酸の溶解に伴う脱水反応を受け、さらに局所的な反応熱のため顕著に褐色を呈するのである。着色経過を観察すると、無

水リン酸が初期に白霧を発生しながら反応する期間だけでなく、溶解操作を逐次行うに従って、着色が増す。

この着色の原因を、十分追究できなかったが、湿式リン酸中の有機物と無水リン酸に由来する低級リン酸化合物が複雑に反応するためだろうと推定している。すなわち、湿式法リン酸及び無水リン酸（純水に溶解しオルトリン酸にする。）単独で100～250℃の範囲の加熱時の色度（APHA）を測定しても縮合リン酸の色度に比べて各々1/10～1/5にすぎないが、縮合リン酸の色度が高いのは無水リン酸の添加速度、縮合リン酸の H_2PO_4 換算値や攪拌機の回転数にも影響を受けるためである。

本発明者は、この機に複雑な機構で縮合リン酸の製造時に発生する着色物質を酸化剤で分解することを鋭意研究した結果、過酸化水素が極めて効果的であり、外観上及び加熱時の色度も5以下になる知見を得た。

湿式法リン酸に無水リン酸を溶解させる条件と

しては、高温程溶解速度が速いため、短時間で行うことが可能であるが、装置材質を考慮して、初期の激しい反応時は無水リン酸の添加速度と反応器の冷却水量を調節して120℃以下に抑え、さらに無水リン酸を溶解させるために、約2、5時間、150℃以下を保持する。

過酸化水素を用いて、湿式リン酸中の有機物を除去する方法は、^{（多くは知られていないが、一般に酸化剤は、）}選択的に発色団基に作用するため有機物の一部は残存し、外観上色度が良好でも加熱時の色度が実用上問題になる。特に過酸化水素の場合その傾向は強いので過酸化水素の消費量を多くしなければならない。そのために特開昭58-56910号公報では、過酸化水素を分割し長時間の反応を行い、特開昭58-109805号公報では触媒存在下で行っているが、いずれも使用量は、 H_2PO_4 100重量部に対し H_2O_2 として0.07～3重量部必要である。

本発明では、理由は定かではないが、縮合リン酸の製造時に溶解させる無水リン酸が、湿式リン酸中の有機物に作用し、より発色団基の窮む物質

になることにより、過酸化水素からの発生期の酸素に攻撃されやすくなると考えられるので温度を120℃以上に保持し、かつ H_2PO_4 換算値100重量部に対し H_2O_2 として0.005~0.05重量部の使用量で外觀上はもちろん加熱時の色度も良好になる。

市販されている過酸化水素の濃度は、30~60重量%であり、いづれでも良いが添加量が少ないため30~55重量%が好ましい。過酸化水素は無水リン酸の溶解中またはその溶解終了後のいずれの時期に添加してもよいが、後者の時期のほうが着色が強く脱色効果が高いので好ましい。又、反応時間は、0.5~1時間で良く過剰に添加された過酸化水素も自己分解して製品への汚染もない。

以下具体例によって本発明を説明する。

例中の「%」及び「ppm」は重量による。又、加熱時の色度は試料を250℃まで加熱し冷却後、APHA色度標準液で測定した。

この縮合リン酸800gを同様の装置に導入し、液温を140℃に保持して、市販の55%過酸化水素0.4gを2分間で添加し40分間加熱撹拌した。その結果、縮合リン酸の色度(外觀)は5以下で加熱時の色度も5以下であり、無色透明であった。

尚、市販の無水リン酸で85%オルトリン酸を製造し、加熱時の色度を測定した結果50であった。

実施例2

実施例1と同様に縮合リン酸を製造したが、その際無水リン酸の添加速度は実施例1に比較して2倍速く行ったため、色度(外觀)は110になり、褐色の着色はいっそう増加した。

それにもかかわらず、過酸化水素の添加量は、実施例1と同じでも、同様の品質の縮合リン酸が得られた。

実施例1

モロッコ産リン鉱石より得られた粗リン酸をn-ブタノールによる溶剤抽出法で精製し、塩素酸ナトリウムおよび活性炭で処理して次の組成を示す湿式法リン酸を得た。

H_2PO_4	85.4%
SiO_2	12ppm
Fe	1ppm
色度(外觀)	5以下
色度(加熱時)	10

この湿式法リン酸2000gをガラス製の撹拌機及び反応槽に導入し、市販の無水リン酸945gを10分間で添加した。その際、反応熱によって液温が上昇するため、水浴をもちいて120℃以上にならない様に調整した。その後、電熱器により液温を140~150℃に調節しながら1時間40分かけて残りの無水リン酸1890gを溶解させて、 H_2PO_4 換算値116%の縮合リン酸を製造した。この縮合リン酸の色度(外觀)は50で、加熱時の色度は140であり、褐色を呈していた。